

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-66782

(P2001-66782A)

(43)公開日 平成13年3月16日(2001.3.16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコード(参考)
G03F 7/095		G03F 7/095	2H025
7/26	511	7/26	511 2H096
H01L 21/027		H01L 21/30	573 5F046

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全17頁)

(21)出願番号 特願平11-240528

(22)出願日 平成11年8月26日(1999.8.26)

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71)出願人 591036505

菱電セミコンダクタシステムエンジニア  
リング株式会社

兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地

(72)発明者 田中 幹宏

兵庫県伊丹市瑞原四丁目1番地 菱電セミ  
コンダクタシステムエンジニアリング株式  
会社内

(74)代理人 100082175

弁理士 高田 守 (外1名)

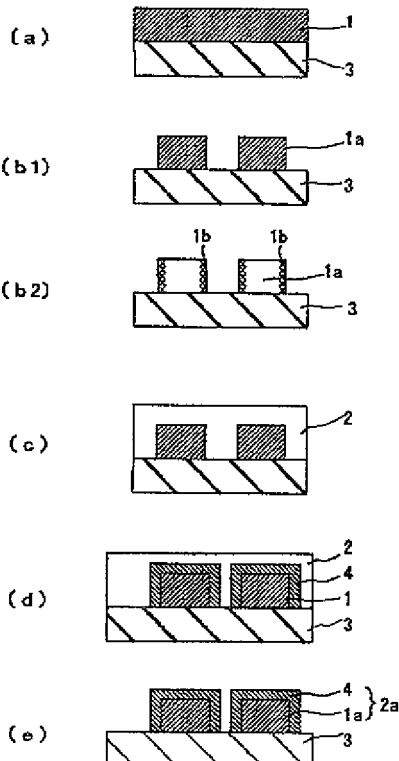
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法並びに半導体装置

(57)【要約】

【課題】 露光によるレジストパターンの形成においては、波長による微細化の限界があり、これを超越する必要がある。

【解決手段】 時間を短縮した現像により、酸を発生しうるレジストパターンを形成し、この上を、酸の存在で架橋するレジストで覆う。加熱又は露光によりレジストパターン中に酸を発生させ、界面に生じた架橋層をレジストパターンの被覆層として形成し、レジストパターンを太らせる。これにより、レジストのホール径の縮小、分離幅の縮小ができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一レジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第一レジストの膜を形成する工程と、短縮した現像時間により前記第一レジストの膜から酸を発生し得る第一のレジストパターンを形成する工程と、前記第一のレジストパターンの上に酸の存在により架橋反応を起こす第二レジストを形成する工程と、前記第一のレジストパターンからの酸の供給により前記第二レジストの前記第一のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する処理工程と、前記第二レジストの非架橋部分を剥離して第二レジストパターンを形成する工程と、この第二レジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記第一のレジストパターンと、前記第一のレジストパターンの上に形成された前記第二レジストとを加熱処理することにより、前記第一のレジストパターンの表面に接して前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記第一のレジストパターンと、前記第一のレジストパターンの上に形成された前記第二レジストの上から所定領域を露光することにより、前記第一のレジストパターンの前記所定領域で前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記第一のレジストパターンの所定領域以外を電子線照射し、この電子線照射された第一のレジストパターンの上に前記第二レジストを形成し、前記第一のレジストパターンの前記所定領域で前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記請求項1ないし4のいずれかに記載した半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とする半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体プロセスにおいてレジストパターンを形成する際に、パターンの分離サイズ又はホール開口サイズを縮小した微細分離レジストパターンを用いた半導体装置の製造方法、ならびにこの製造方法によって製造された半導体装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴って、製造プロセスに要求される配線及び分離幅は、非常に微細化されている。一般的に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後、形成したレジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングする方法により行われてい

る。

【0003】そのため、微細パターンの形成においては、フォトリソグラフィ技術が非常に重要となる。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光、現像で構成されており、微細化に対しては露光波長の制約から、微細化には限界が生じている。さらに、従来のリソグラフィプロセスでは、レジストの耐エッチング性を制御することが困難であり、耐エッチング性の制御により、エッチング後のパターン側壁表面を粗面化するなど、表面形状を制御することは不可能であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術では、その波長の限界を超える微細なレジストパターンの形成は困難であった。これに対して、本願発明者らは、先に出願し公開された特開平1073927号公報に開示したように、波長の限界を超える微細なレジストパターンの形成方法を見出した。本発明は、さらにこれを改善し、分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を超えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成を実現する微細分離レジストパターン形成技術を提供するものであり、また、従来のリソグラフィ技術では制御が困難であったエッチング後のパターン側壁表面形状を粗面化する手法を提供するものである。さらにはその微細分離レジストパターン形成技術を用いた半導体装置の製造方法を提供するものであり、またこの製造方法によって製造した半導体装置を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1にかかる半導体装置の製造方法は、第一レジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第一レジストの膜を形成する工程と、短縮した現像時間により前記第一レジストの膜から酸を発生し得る第一のレジストパターンを形成する工程と、前記第一のレジストパターンの上に酸の存在により架橋反応を起こす第二レジストを形成する工程と、前記第一のレジストパターンからの酸の供給により前記第二レジストの前記第一のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する処理工程と、前記第二レジストの非架橋部分を剥離して第二レジストパターンを形成する工程と、この第二レジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とするものである。

【0006】本発明の請求項2にかかる半導体装置の製造方法は、請求項1に記載の製造方法において、前記第一のレジストパターンと、前記第一のレジストパターンの上に形成された前記第二レジストとを加熱処理することにより、前記第一のレジストパターンの表面に接して前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とするもの

10

20

30

40

50

である。

【0007】本発明の請求項3にかかる半導体装置の製造方法は、請求項1に記載の製造方法において、前記第一のレジストパターンと、前記第一のレジストパターンの上に形成された前記第二レジストの上から所定領域を露光することにより、前記第一のレジストパターンの前記所定領域で前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とするものである。

【0008】本発明の請求項4にかかる半導体装置の製造方法は、請求項1に記載の製造方法において、前記第一のレジストパターンの所定領域以外を電子線照射し、この電子線照射された第一のレジストパターンの上に前記第二レジストを形成し、前記第一のレジストパターンの前記所定領域で前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とするものである。

【0009】本発明の請求項5にかかる半導体装置は、請求項1ないし4のいずれかに記載した半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図1は、この発明で対象とする微細分離されたレジストパターンを形成するためのマスクパターンの例を示す図で、図1(a)は微細ホールのマスクパターン100、図1(b)は微細スペースのマスクパターン200、図1(c)は、孤立の残しのパターン300を示す。図2～図7は、この発明の実施の形態1の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。

【0011】先ず、図1及び図2を参照しながら、この実施の形態の微細分離レジストパターン形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。まず、図2(a)で示すように、半導体基板(半導体ウェハ)3に、適当な加熱処理により内部に酸を発生する機構をもつ第一レジスト1を塗布する(例えば、厚さ0.7～1.0 $\mu$ m程度)。この第一レジスト1は、半導体基板3上にスピンコートなどにより塗布し、次に、プリベーク(70～110℃で1分程度の熱処理)を施して第一レジスト1中の溶剤を蒸発させる。

【0012】次に、第一のレジストパターンを形成するために、g線、i線、または、Deep-UV、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)、X-rayなど、適用した第一レジスト1の感度波長に対応した光源を用い、図1に示すようなパターンを含むマスクを用い投影露光する。

【0013】ここで用いる第一レジスト1の材料は、適当な加熱処理により、レジスト内部に酸性成分が発生する機構を用いたレジストであればよく、また、ポジ型、ネガ型レジストのどちらでもよい。例えば、第一レジストとしては、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤の混合物から構成されるポジ型レジストなどが挙げられる。さらに、第一レジストとしては、酸を発生す

る機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能であり、加熱により酸を発生する反応系を利用したレジスト材料であれば、その他のものでもよい。

【0014】第一レジスト1の露光を行った後、必要に応じて、PEB(露光後加熱)を行い(例えば、PEB温度:50～130℃)、第一レジスト1の解像度を向上させる。次に、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)などの約0.05～3.0wt%のアルカリ水溶液を用いて現像するが、この実施の形態では、この現像時間を従来の通常の現像技術における現像時間よりも有意に短縮することが特徴である。図2(b1)は、こうして形成された第一のレジストパターン1aを示す。図2(b2)は、第一のレジストパターン1aに残存する酸1bを示すもので、上記の短縮した現像時間による現像により、第一のレジストパターン1aの表面の酸1bの濃度を、従来通常の現像時間による場合に比べて高くすることができる。これが、後に説明する架橋膜の膜厚増大に寄与する。

【0015】現像処理を行った後、必要に応じて、ポストデベロッピングベークを行う場合もある(例えば、ベーク温度は60～120℃、60秒程度)。この熱処理は、後のミキシング反応に影響する為、用いる第一レジスト、あるいは第二レジストの材料に併せて、適切な温度に設定することが望ましい。以上は、酸を発生する第一レジスト1を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、一般的なレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。なお、ここまでのプロセスについて改めて具体的に説明する。通常、ここまでのプロセスは、詳細には、(1)脱水ベーク、(2)HMD S処理、(3)レジスト塗布、(4)塗布後ベーク、(5)露光、(6)露光後ベーク、(7)現像、(8)現像後ベークと続く。この実施の形態は、上記の(7)現像のステップにおける現像時間を意識的に有意に短縮するものである。

【0016】次に、図2(c)に示すように、半導体基板3上に、酸の存在により架橋する架橋性の材料を主成分とし、第一レジスト1を溶解しない溶剤に溶解された第二レジスト2を塗布する。第二レジスト2の塗布方法は、第一のレジストパターン1a上に均一に塗布可能であれば、特に限定されるものではなく、スプレーによる塗布、回転塗布、あるいは第二レジストの溶液中に浸漬(ディッピング)することにより塗布することも可能である。次に、第二レジスト2の塗布後、必要に応じてこれをプリベークし(例えば、85℃、60秒程度)、第二レジスト層2を形成する。

【0017】次に、図2(d)に示すように、半導体基板1に形成された第一のレジストパターン1aと、この上に形成された第二レジスト2とを加熱処理(ミキシングベーク、以下必要に応じてMBと略記する。加熱温度は、例えば85℃～150℃)し、第一のレジストパタ

ーン1 a から酸の拡散を促進させ、第二レジスト2中へ供給し、第二レジスト2と第一のレジストパターン1 aとの界面において、架橋反応を発生させる。この場合のミキシングベーク温度/時間は、例えば85℃～150℃/60～120 secであり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件に設定すれば良い。このミキシングベークにより、架橋反応を起こした架橋層4が、第一のレジストパターン1 aを被覆するように第二レジスト2の中に形成される。

【0018】次に、図2(e)に示すように、水、あるいはTMAH等のアルカリ水溶液の現像液を用いて、架橋していない第二レジスト2を現像剥離し、第二レジストパターン2 aを形成する。以上の処理により、ホールパターンのホール内径、またはラインパターンの分離幅を縮小し、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。次に、この実施の形態の現像時間の短縮の効果について説明する。図2(a)の状態から図2(b1)の第一のレジストパターン1 aを形成する際、現像時間が従来通常の現像時間であれば、第一のレジストパターン1 aに残存する酸濃度が低くなり、また、相互溶解性が低いことがわかった。この実施の形態では、現像時間を短縮することにより、第一のレジストパターン1 aに残存する酸濃度を高くすることができ、また、相互溶解性が高くなることを見出した。この結果、図2(d)のプロセスで架橋反応が促進され、架橋層4の膜厚を厚く形成することができる。すなわち、レジスト枠付け量を増加させることができる。本願発明者らの実験によれば、レジスト現像時間が通常の60秒であれば、架橋層(枠付け量)は70 nmであるところ、レジスト現像時間を40秒にしたとき、架橋層(枠付け量)は80 nmとなった。つまり、10 nmの架橋層の厚み増加(枠付け量の増加)が得られた。また、本願発明者らの実験によると、レジスト現像時間を短縮するほど架橋膜の膜厚が増大することがわかった。すなわち、レジスト枠付け量が増大することが分かった。この後、架橋していない第二レジスト2を現像剥離すると、第二レジストパターン2 aの間隔を一層縮小することができる。このような方法により、ホールパターンのホール内径、またはラインパターンの分離幅を一層縮小し、あるいは、孤立残しパターンの面積を一層拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0019】以上、図2を参照して説明した微細レジストパターンの形成方法では、第一のレジストパターン1 a上に第二レジスト層2を形成した後に、適当な加熱処理により第一のレジストパターン1 a中で酸を発生させ、第二レジスト2へ拡散させる方法について説明した。つぎに、この加熱処理に代わって、あるいは加熱処理に先立って、露光により酸を発生させる方法について説明する。図3は、この場合の微細分離レジストパターン

の形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。まず、図3(a)～(c)の工程は、図2(a)～(c)と同様であるから、説明を省略する。図3(b)に示した第一のレジストパターン1 aを形成するための、現像時間の短縮についても同様である。なお、この場合に、第一レジスト1としては、露光により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能である。化学増幅型レジストでは、光や電子線、X線などによる酸触媒の生成反応が起り、生成した酸の触媒により引き起こされる増幅反応を利用する。

【0020】次に、図3(c)で示される第二レジスト層2を形成した後、図3(d)に示すように、再度Hgランプのg線またはi線で半導体基板3を全面露光し、第一のレジストパターン1 a中に酸を発生させ、これにより、図3(e)に示すように、第一のレジストパターン1 aに接する第二レジスト2の界面付近に架橋層4を形成する。

【0021】この時の露光に用いる光源は、第一レジスト1の感光波長に応じて、Hgランプ、KrFエキシマ、ArFエキシマなどを用いることも可能であり、露光により酸の発生が可能であれば特に限定されるものではなく、用いた第一レジスト1の感光波長に応じた光源、露光量を用いて露光すれば良い。

【0022】このように、図3の例では、第二レジスト2の塗布後に露光し、第一のレジストパターン1 aの中に酸を発生させるものであり、第一のレジストパターン1 aを、第二レジスト2に覆われた状態で露光するため、第一のレジストパターン1 a中で発生する酸の量を露光量の調整により、広い範囲で正確に制御できるため、架橋層(反応層)4の膜厚が精度良く制御できる。

【0023】次に、必要に応じ、半導体基板3を熱処理(例えば60～130℃、ミキシングベーク)する。これにより、第一のレジストパターン1 aからの酸を拡散させ、第二レジスト2中へ供給し、第二レジスト2と第一のレジストパターン1 aとの界面において、架橋反応を促進させる。この場合のミキシングベーク温度/時間は、60～130℃/60～120 secであり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件に設定すれば良い。このミキシングベークにより、架橋反応を起こした架橋層4が、第一のレジストパターン1 aを被覆するように第二レジスト2の中に形成される。

【0024】次に、図3(f)の工程は、図2(e)と同様である。この実施の形態においても、実施の形態1と同様に、現像時間を短縮することにより、第一のレジストパターン1 aに残存する酸濃度を高くし、架橋層4の膜厚を厚く形成することができる。すなわち、レジスト枠付け量を増加させることができる。この方法により、ホール内径、またはラインパターンの分離幅を一層縮小し、あるいは、孤立残しパターンの面積を一層拡大

したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0025】なお、図3を参照して説明した方法の例のように、露光により第一のレジストパターン1a中に酸成分を発生させる工程は、適用する第一レジスト1と第二レジスト2とも反応性が比較的低い場合、あるいは、必要とする架橋層の厚みが比較的に厚い場合、または架橋反応を均一化する場合に特に適する。

【0026】ここで、第二レジスト2に用いられる材料について説明する。第二レジストとしては、架橋性の水溶性樹脂の単独、あるいはそれらの2種類以上の混合物を用いることができる。また、水溶性架橋剤の単独、あるいはそれらの2種類以上の混合物が用いられる。さらに、これら水溶性樹脂と水溶性架橋剤との混合物が用いられる。第二レジストとして混合物を用いる場合には、それらの材料組成は、適用する第一レジストの材料、あるいは設定した反応条件などにより、最適な組成を設定すれば良く特に限定されるものではない。

【0027】第二レジストに用いられる水溶性樹脂組成物の具体例としては、図4に示すような、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキッド、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン樹脂、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミド樹脂、などが有効に適用可能であり、また、酸性成分存在下で架橋反応を生じる組成物、あるいは、架橋反応を生じない場合には、水溶性の架橋剤と混合が可能な組成物であれば、特に限定されない。また、これらを単独で用いても、混合物として用いても有効である。

【0028】これらの水溶性樹脂は、1種類、あるいは2種類以上の混合物として用いてもよく、下地の第一レジスト1との反応量、反応条件などにより、適宜調整することが可能である。また、これらの水溶性樹脂は、水への溶解性を向上させる目的で、塩酸塩などの塩にして用いても良い。

【0029】次に、第二レジストに用いることができる水溶性架橋剤としては、具体的には、図5に示すような尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸などの尿素系架橋剤、メラミン、アルコキシメチレンメラミン、などのメラミン系架橋剤、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等のアミノ系架橋剤などが適用可能である。しかし、アミノ系架橋剤に特に限定されるものではなく、酸によって架橋を生じる水溶性の架橋剤であれば特に限定されるものではない。

【0030】さらに第二レジストに用いられる具体的な水溶性レジスト材料としては、上述したような水溶性樹脂の単独あるいは混合物に、同じく上述したような水溶性架橋剤の単独又は混合物を、相互に混合して用いるこ

とも有効である。例えば、具体的には、第二レジストとして、水溶性樹脂組成物としてはポリビニルアセタール樹脂を用い、水溶性架橋剤としてはメトキシメチロールメラミン、あるいはエチレン尿素などを混合して用いることなどが挙げられる。この場合、水溶性が高いため、混合溶液の保存安定性が優れている。なお、第二レジストに適用される材料は、水溶性あるいは、第一のレジストパターンを溶解しない水溶性溶媒に可溶であり、かつ、酸成分の存在下で、架橋反応を生じる材料であれば特に限定されるものではない。

【0031】なお、第一のレジストパターン1aへの再露光による酸発生を行わず、加熱処理だけで、架橋反応を実現できることは先に説明したとおりであるが、この場合には、第二レジスト2として、反応性の高い適当な材料を選択し、適当な加熱処理（例えば、85℃～150℃）を行うことが望ましい。この場合、例えば、具体的には、第二レジストの材料として、ポリビニルアセタール樹脂とエチレン尿素との混合物、ポリビニルアルコールとエチレン尿素との混合物、あるいは、これらを適当な割合で混合した水溶性材料組成物を用いることが有効である。

【0032】次に、本発明においては、第一レジスト1と第二レジスト2との架橋反応を制御し、第一のレジストパターン1a上に形成される架橋層4の厚みを制御することが重要である。架橋反応の制御は、適用する第一レジスト1と第二レジスト2との反応性、第一のレジストパターン1aの形状、必要とする架橋反応層4の厚み、などに応じて、最適化することが望ましい。

【0033】第一レジストと第二レジストとの架橋反応の制御は、プロセス条件の調整による手法と、第二レジストの材料の組成を調整する手法がある。架橋反応のプロセス的な制御手法としては、(1) 第一のレジストパターン1aへの露光量を調整する、(2) MB（ミキシングベーク）温度、処理時間を調整する、などの手法が有効である。特に、加熱して架橋する時間（MB時間）を調整することにより、架橋層の厚みを制御することが可能であり、非常に反応制御性の高い手法といえる。また、第二レジストに用いる材料組成の面からは、(3) 適当な2種類以上の水溶性樹脂を混合し、その混合比を調整することにより、第一レジストとの反応量を制御する、(4) 水溶性樹脂に、適当な水溶性架橋剤を混合し、その混合比を調整することにより、第一レジストとの反応量を制御する、などの手法が有効である。

【0034】しかしながら、これらの架橋反応の制御は、一元的に決定されるものではなく、(1) 第二レジストの材料と適用する第一レジストの材料との反応性、(2) 第一のレジストパターンの形状、膜厚、(3) 必要とする架橋層の膜厚、(4) 使用可能な露光条件、あるいはMB条件、(5) 塗布条件、などのさまざまな条件を勘案して決定する必要がある。特に、第一レジスト

と第二レジストとの反応性は、第一レジストの材料の組成により、影響を受けることが分かっており、そのため、実際に本発明を適用する場合には、上述した要因を勘案し、第二レジストの材料組成物を最適化することが望ましい。従って、第二レジストに用いられる水溶性材料の種類とその組成比は、特に限定されるものではなく、用いる材料の種類、熱処理条件などに応じて、最適化して用いる。

【0035】なお、第二レジストの材料に、エチレングリコール、グリセリン、トリエチレングリコールなどの可塑剤を添加剤と加えてもよい。また、第二レジストの材料に関して、成膜性向上を目的として、界面活性剤、例えば、3M社製のフロラード、三洋化成社製のノニポールなどの水溶性の界面活性剤を添加剤として加えてもよい。

【0036】次に、第二レジストに用いられる溶媒について説明する。第二レジストに用いる溶媒には、第一のレジストパターンを溶解させないこと、さらに水溶性材料を十分に溶解させることが必要であるが、これを満たす溶媒であれば特に限定されるものではない。例えば、第二レジストの溶媒としては、水（純水）、または水とIPAなどのアルコール系溶媒、あるいはN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶媒の単独、あるいは混合溶液を用いればよい。

【0037】水に混合する溶媒としては、水溶性であれば、特に限定されるものではなく、例を挙げるとエタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、γ-ブチロラクトン、アセトン、などを用いることが可能であり、第二レジストに用いる材料の溶解性に合わせて、第一のレジストパターンを溶解しない範囲で混合すれば良い。

【0038】さて、以上の例では、半導体基板3の全面で微細レジストパターンを形成する方法について説明したが、次に半導体基板3の所望領域でのみ選択的に微細レジストパターンを形成する方法について説明する。図6は、この場合の製造方法のプロセスフロー図である。

まず、図6(a)～(c)の工程は、図3(a)～

(c)と同様である。図6(b)に示した第一のレジストパターン1aを形成するための、現像時間の短縮についても同様である。次に、図6(c)のように、第二レジスト層2を形成した後、次に、図6(d)に示すように、半導体基板3の一部を遮光板5で遮光し、選択された領域に対して、再度Hgランプのg線またはi線で露光し、第一のレジストパターン1a中に酸を発生させる。これにより、図6(e)に示すように、露光された部分において、第一のレジストパターン1aに接する第二レジスト2の界面付近に架橋層4を形成する。

【0039】その後の図6(f)の工程は、図3(f)の工程と同様であるから、説明は省略する。この実施の形態においても、実施の形態1と同様に、現像時間を短

縮することにより、第一のレジストパターン1aに残存する酸濃度を高くし、架橋層4の膜厚を厚く形成することができる。すなわち、レジスト枠付け量を増加させることができる。このようにして、図6(f)に示すように、半導体基板3の選択された領域では、第一のレジストパターン1aの上に架橋層4を形成し、その他の領域では第一のレジストパターンに架橋層を形成しないようにすることができる。このような形成方法によれば、適当な露光マスクを用いることにより、半導体基板1上で選択的に露光して、露光部分と未露光部分を区別し、第二レジストパターンが第一のレジストパターンとの境界部分において、架橋する領域と架橋しない領域とを形成することができる。これにより、同一半導体基板上において、異なる寸法の微細ホールまたは、微細スペースを形成することができる。

【0040】図7は、半導体基板1の所望領域でのみ選択的に微細レジストパターンを形成するための他の形成方法のプロセスフロー図である。まず、図7(a)～

(c)の工程は、図2(a)～(c)と同様である。図7(b)に示した第一のレジストパターン1aを形成するための、現像時間の短縮についても同様である。次に、図7(c)のように、第二レジスト層2を形成した後、図7(d)に示すように、半導体基板3の選択された領域を電子線遮蔽板6で遮蔽し、その他の領域に対して、電子線を照射する。次に、図7(e)の工程で、加熱処理を行うと、電子線を照射した領域では架橋層が形成されず、電子線照射を遮蔽した所定領域でのみ架橋層が形成される。

【0041】その後の図7(f)の工程は、図2(f)の工程と同様であるから、説明は省略する。この実施の形態においても、実施の形態1と同様に、現像時間を短縮することにより、第一のレジストパターン1aに残存する酸濃度を高くし、架橋層4の膜厚を厚く形成することができる。すなわち、レジスト枠付け量を増加させることができる。このようにして、図7(f)に示すように、半導体基板3の選択された領域では、第一のレジストパターン1aの上に架橋層4を形成し、その他の領域では第一のレジストパターンに架橋層を形成しないようにすることができる。これにより、同一半導体基板上において、異なる寸法の微細ホールまたは、微細スペースを形成することができる。

【0042】以上、半導体基板3の上に微細分離レジストパターンを形成する形成方法について詳細に説明したが、本発明の微細分離レジストパターンは、半導体基板3の上に限られず、半導体装置の製造プロセスに応じて、シリコン酸化膜などの絶縁層の上に形成する場合もあり、またポリシリコン膜などの導電層の上に形成することもある。このように、本発明の微細分離レジストパターンの形成は、下地膜に制約されるものではなく、レジストパターンを形成できる基材上であれば、どの場合

においても適用可能であり、必要に応じた基材の上に形成されるものである。これらを総称して、半導体基材と称することとする。

【0043】また、本発明においては、上述のように形成した微細分離レジストパターンをマスクとして、下地の半導体基板あるいは各種薄膜などの半導体基材をエッチングし、半導体基材に微細スペース、あるいは微細ホールなどを形成して、半導体装置を製造するものである。また、第二レジストの材料、及び材料組成、あるいはMB温度を適切に設定し、第一レジスト上に架橋層を形成して得られた微細分離レジストパターンをマスクとして、半導体基材をエッチングすることにより、エッチング後の基材パターン側壁表面が粗面化される効果がある。

【0044】実施の形態2。図8は、この発明の実施の形態2の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図1および図8を参照して、この実施の形態2の微細分離レジストパターンの形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0045】先ず、図8(a)に示すように、半導体基板3に、内部に若干の酸性物質を含有する第一レジスト11を塗布する。第一レジスト11はプリベーク(70~100℃で1分程度の熱処理)を施した後、Hgランプのg線またはi線を用い、図1の様なパターンを含むマスクを用い投影露光する(図8では省略している)。第一レジスト11の露光を行った後、必要に応じて、PEB(露光後加熱)を行い(例えば、PEB温度:50~130℃)、第一レジスト11の解像度を向上させる。次に、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)などの約0.05~3.0wt%のアルカリ水溶液を用いて現像するが、この実施の形態2でも実施の形態1と同様に、この現像時間を従来の通常の現像技術における現像時間よりも有意に短縮することが特徴である。図8(b)はこうして形成された第一のレジストパターン11aを示す。上記ように、短縮した現像時間による現像により、第一のレジストパターン11aの表面の酸濃度を、従来通常の現像時間による場合に比べて高くすることができる。これが、後に説明する架橋膜の膜厚増大に寄与する。ここで用いる第一レジスト11の材料としては、実施の形態1で説明したものが有効に用いられる。その詳細な説明は、重複を避けるため省略する。また、第一レジスト11に含ませる酸としては、具体的には、カルボン酸系の低分子酸等が好適である。

【0046】この後、必要に応じ、PEB(10~130℃)で熱処理し、レジストの解像度を向上させた後、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)の約2.0%希釈水溶液を用いて現像する。この後、必要に応じポストデベロッピングベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響する為、適

切な温度に設定する必要がある。以上は、酸を含む第一レジスト11を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0047】次に図8(b)のパターン形成後、図8(c)に示すように、半導体基板3上に、酸の存在により架橋する架橋性材料を主成分とし、第一レジスト11を溶解しない溶剤に溶かされた第二レジスト12を塗布する。ここで用いる第二レジスト12の材料およびその溶媒は、実施の形態1で述べたものと同様のものが適用でき、また有効である。その詳細な説明は、重複を省くため省略する。次に、第二レジスト12の塗布後、必要に応じこれをプリベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定することが望ましい。

【0048】次に図8(d)に示すように、半導体基板3を熱処理(60~130℃)し、第一のレジストパターン11aに含まれる若干の酸性物質からの酸の供給により、第二レジスト12の第一のレジストパターン11aとの界面近傍で架橋反応を起こさせる。これにより、第一のレジストパターン11aを被覆するように架橋反応を起こした架橋層14が第二レジスト12中に形成される。

【0049】次に、図8(e)に示すように、水または、TMAH等の現像液を用いて第二レジスト12の架橋していない部分を現像剥離する。この実施の形態においても、実施の形態1と同様に、第一のレジストパターン11aを形成するときの現像時間を短縮することにより、第一のレジストパターン1aに残存する酸濃度を高くし、架橋層4の膜厚を厚く形成することができる。すなわち、レジスト枠付け量を増加させることができる。以上の処理により、ホールパターンのホール内径または、ラインパターンの分離幅を一層縮小したレジストパターン、あるいは、孤立残しパターンの面積を一層拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0050】以上のように、この実施の形態2における第一レジスト11は、露光によって酸を発生させる必要が無く、レジスト膜11自体に酸を含むように調整されており、熱処理によりその酸を拡散させて架橋させるようにしている。この第一レジスト11に含ませる酸としては、カルボン酸系の低分子酸等が好適であるが、レジスト溶液に混合することが可能であれば特に限定はされない。

【0051】また、この微細分離レジストパターンを、各種の半導体基材の上に形成し、これをマスクとして、半導体基材上に微細な分離スペースあるいは微細なホールなど形成することは、先に述べた実施の形態1と同様である。

【0052】実施の形態3。図9は、この発明の実施の形態3の微細分離レジストパターンの形成方法を説明す

るためのプロセスフロー図である。図1及び図9を参照してこの実施の形態3の微細分離レジストパターンの形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0053】 先ず、図9(a)に示すように、半導体基板3に、第一レジスト21を塗布する。第一レジスト21にプリベーク(70-100℃で1分程度の熱処理)を施した後、第一レジスト21の感光波長に応じて、例えば、Hgランプのg線、またはi線を用い、図1の様なパターンを含むマスクを用いて投影露光する(図9では図示を省略している)。ここで用いる第一レジスト21の材料としては、実施の形態1で説明したものが有効に用いられる。その詳細な説明は、重複を避けるため省略する。

【0054】 次に、必要に応じて、PEB(10-130℃)で熱処理しレジストの解像度向上させた後、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)の約2.0%希釈水溶液を用い現像するが、この実施の形態では、この現像時間を従来の通常の現像技術における現像時間よりも有意に短縮することが特徴である。図9(b)は、こうして形成された第一のレジストのパターン21aを示す。上記のように、短縮した現像時間による現像により、第一のレジストパターン21aの表面の酸濃度を、従来通常の現像時間による場合に比べて高くすることができる。これが、後に説明する架橋膜の膜厚増大に寄与する。この後、必要に応じポストデベロッピングベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響する為、適切な温度に設定する必要がある。以上は、プロセスとしては、従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0055】 図9(b)のパターン形成後、次に、図9(c)に示すように、半導体基板3を酸性溶液で浸漬処理する。その処理方法は、通常のパドル現像の方式でよい。また、酸性溶液のペーパーライズ(吹き付け)で行っても良い。また、酸性ガスで表面処理をしてもよい。この場合の酸性溶液または酸性ガスは、有機酸、無機酸のいずれでもよい。具体的には、例えば、低濃度の酢酸が好適な例として挙げられる。この工程において、酸が第一のレジストパターン21aの界面近傍に染み込み、酸を含む薄い層が形成される。この後、必要に応じて純水を用いてリンスする。

【0056】 その後、図9(e)に示すように、第一のレジストパターン21の上に、酸の存在により架橋する架橋性材料を主成分とし、第一レジスト21を溶解しない溶剤に溶かされた第二レジスト22を塗布する。ここで用いる第二レジスト22の材料およびその溶媒は、実施の形態1で述べたものと同様のものが有効に用いられる。重複を避けるため、その詳細な説明は省略する。次に、第二レジスト22の塗布後、必要に応じ、第二レジスト22をプリベークする。この熱処理は、後のミキ

ング反応に影響するため、適切な温度に設定する。

【0057】 次に、図9(f)に示すように、半導体基板3を熱処理(60-130℃)して、架橋ベークを行い、第一のレジストパターン21aからの酸の供給で、第二レジスト22の第一のレジストパターン21aとの界面近傍で架橋反応を起こさせる。これにより、第一のレジストパターン21aを被覆するように架橋反応を起こした架橋層24が第二レジスト22中に形成される。

【0058】 次に、図9(g)に示すように、水または、TMAH等の現像液を用いて第二レジスト22の架橋していない部分を現像剥離する。この実施の形態においても、実施の形態1と同様に、第一のレジストパターン21aを形成するときの現像時間を短縮することにより、第一のレジストパターン21aに残存する酸濃度を高くし、架橋層24の膜厚を厚く形成することができる。すなわち、レジスト枠付け量を増加させることができる。以上の処理により、ホールパターンのホール内径または、ラインパターンの分離幅を縮小したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0059】 以上のように、この実施の形態3によれば、露光処理により、第一レジストに酸を発生させる工程を必要とせず、第一のレジストパターン21a上に第二レジスト22を成膜する前に、酸性液体又は酸性ガスによる表面処理を施しておき、後の工程での熱処理により酸を拡散させて架橋するようにするものである。

【0060】 また、このようにして形成した微細分離レジストパターンを、各種の半導体基板上に形成し、これをマスクとして、半導体基板上に微細な分離スペースあるいは、微細ホールなどを形成し、半導体装置を製造することは、先に述べた実施の形態1および2と同様である。

【0061】

【実施例】 次に、前記の各実施の形態1-3に関連した実施例について説明する。一つの実施例が、一つ以上の実施の形態に係る場合があるので、まとめて説明する。先ず、第一レジスト材料に関する実施例1-5を説明する。

実施例1. 第一レジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として乳酸エチルとプロピレングリコールモノエチルアセテートを用いたi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、前記レジストを、Siウエハー上に滴下、回転塗布した後、85℃/70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を蒸発させて第一レジストを膜厚約1.0μmで形成した。次に、露光装置として、i線縮小投影露光装置を用い、露光マスクとして、図1に示すようなマスクを用いて、第一レジストを露光した。次に、120℃/70秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液(東京応化工業社製、NMD3)を用いて短縮した時間で現像を行い、図10に示すような分離サイズをもつレ



ジストパターンを得た。

【0062】実施例2. 第一レジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として2-ヘプタノンを用いたi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、前記レジストを、Siウエハー上に滴下、回転塗布により膜厚約0.8 $\mu$ mとなるように成膜した。次に、85℃/70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、i線縮小投影露光装置を用い、図1に示すようなマスクを用いて、露光を行った。次に、120℃/70秒でPEB 10 処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化社製、NMD3）を用いて短縮した時間で現像を行い、図10に示すような分離サイズを持つレジストパターンを得た。

【0063】実施例3. 第一レジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として乳酸エチルと酢酸ブチルの混合溶媒を用いたi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、前記レジストを、Siウエハー上に滴下、回転塗布により膜厚約1.0 $\mu$ mとなるように成膜した。次に、100℃ 20 /90秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、ニコン社製ステッパーを用いて、図1に示すようなマスクを用いて、露光を行った。次に、110℃/60秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化社製、NMD3）を用いて短縮した時間で現像を行い、図10に示すようなレジストパターンを得た。

【0064】実施例4. 第一レジストとして、東京応化社製の化学増幅型エキシマレジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、前記レジストを、Siウエハー 30 上に滴下、回転塗布により膜厚約0.8 $\mu$ mとなるように成膜した。次に、90℃/90秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、KrFエキシマ縮小投影露光装置を用いて、図1に示すようなマスクを用いて、露光を行った。次に、100℃/90秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化社製、NMD-W）を用いて短縮した時間で現像を行い、図11に示すようなレジストパターンを得た。

【0065】実施例5. 第一レジストとして、t-Bo 40 c化ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤から構成される菱電化成社製の化学増幅型レジスト（MELKER、J. Vac. Sci. Technol., B11 (6) 2773, 1993）を用い、レジストパターンを形成した。まず、前記レジストを、Siウエハー上に滴下、回転塗布により膜厚約0.52 $\mu$ mとなるように成膜した。次に、120℃/180秒でベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、このレジスト上に、帯電防止膜として、昭和電工社製エスペイサーESP-100を同様にして回転塗布した後、80℃/120秒でベークを行った。次に、EB描画装置を用いて、1 50

7.4 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>で描画を行なった。次に、80℃/120秒でPEBを行ったのち、純水を用いて帯電防止膜を剥離、続いてTMAHアルカリ現像液（東京応化社製NMD-W）を用いて短縮した時間でレジストパターンの現像を行った。その結果、図12に示すような、約0.2 $\mu$ mのEBレジストパターンを得た。

【0066】次に、第二レジストの材料に関する実施例6～13について説明する。

実施例6. 第二レジストの材料として、1Lメスフラスコを用い、積水化学社製のポリビニルアセタール樹脂エスレックKW3およびKW1の20wt%水溶液：それぞれ100gに純水：400gを加え、室温で6時間攪拌混合し、ポリビニルアセタール樹脂KW3、KW1の5wt%水溶液をそれぞれ得た。

【0067】実施例7. 第二レジストの材料として、実施例6のポリビニルアセタール樹脂に代えて、ポリビニルアルコール樹脂、オキサゾリン含有水溶性樹脂（日本触媒社製、エポクロスWS500）、スチレン-無水マレイン酸共重合体（ARCO chemical社製、SMA1000、1440H）を用いて、実施例6と同様に 10 して、それぞれの5wt%水溶液を得た。

【0068】実施例8. 第二レジストの材料として、1Lメスフラスコを用いて、メトキシメチロールメラミン（三井サイナミド社製、サイメル370）：100gと純水：780g、IPA：40gを室温にて6時間攪拌混合し、約10wt%のメチロールメラミン水溶液を得た。

【0069】実施例9. 第二レジストの材料として、1Lメスフラスコを用いて、（N-メトキシメチル）メトキシエチレン尿素：100g、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素：100g、N-メトキシメチル尿素：100g中に、それぞれ、純水：860g、IPA：40gを室温にて6時間攪拌混合し、それぞれ、約10wt%のエチレン尿素水溶液を得た。

【0070】実施例10. 第二レジストの材料として、実施例6で得たポリビニルアセタールのKW3水溶液：160gと、実施例8で得たメトキシメチロールメラミン水溶液：20g、純水：20gを室温で6時間攪拌混合し、水溶性樹脂と水溶性架橋剤の混合溶液を得た。

【0071】実施例11. 第二レジストの材料として、実施例6で得たポリビニルアセタールのKW3水溶液：160gと、実施例9で得た（N-メトキシメチル）メトキシエチレン尿素水溶液：20g、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素水溶液：20g、N-メトキシメチル尿素水溶液：20g中に、それぞれ、純水：20gを室温で6時間攪拌混合し、水溶性樹脂と水溶性架橋剤の混合溶液を得た。

【0072】実施例12. 第二レジストの材料として、実施例6で得たポリビニルアセタールのKW3水溶液：160gと、実施例9で得たメトキシエチレン尿素水溶

液の10g、20g、30gと純水：20gをそれぞれを室温下で6時間混合した。その結果、ポリビニルアセタール樹脂に対する水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素の濃度が、約11wt%、20wt%、27wt%の3種類の第二レジストの水溶液を得た。

【0073】実施例13. 第二レジストとして、実施例6で得た5wt%のポリビニルアセタール樹脂水溶液の100gに、実施例7で得た水溶性樹脂溶液のうち、ポリビニルアルコール樹脂の5wt%水溶液を0g、35.3g、72.2gを混合し、室温下で、6時間攪拌混合して、ポリビニルアセタール樹脂とポリビニルアルコール樹脂の混合比の異なる3種類の混合溶液を得た。

【0074】次に、微細レジストパターン形成の実施例14～22について説明する。

実施例14. 実施例3で得た第一のレジストパターンが形成されたSiウエハー上に、実施例12で得た第二レジストの材料を、滴下し、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第二レジストの膜を形成した。次に、120℃/90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を進行させた。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、第一のレジストパターン上に第二レジストの架橋層を形成し、図13に示すように、第二のレジストパターンを形成した。図13において、第二のレジストパターンのホール径を測長場所として、水溶性樹脂の混合比を変えて架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図14のテーブルに示す。この場合、ポリビニルアセタール樹脂とポリビニルアルコール樹脂の混合量を変えることにより、第一のレジストパターン上に形成される架橋層の厚みを制御することが可能であることがわかる。

【0075】実施例15. 実施例2で得た第一のレジストパターンが形成されたSiウエハー上に、実施例6で得たKW1の樹脂水溶液を第二レジストの材料として滴下し、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第二レジストの膜を形成した。次に、i線露光装置を用いて、ウエハーに全面露光を行った。さらに、150℃/90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を進行させた。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて110℃/90秒でポストベークを行うことにより、図13に示したものと同様に、第一のレジストパターンであるホールパターン上に第二レジストの架橋層を形成した。図13に示す第二のレジストパターンのホール径を測長場所として、全面露光をした場合としない場合について、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図15のテーブルに示す。これにより、架橋層を形成する前の第一の0.4μmのレジストホールパターンサイズが、全面露光を行った場合には、約0.13μm、全面露光を行わない場合には、約0.10μm縮小してい

た。この場合、MBベーク前に全面露光を行うことにより、行わない場合に較べて、架橋反応がより進行し、第一のレジストパターンの表面に架橋層が厚く形成された。

【0076】実施例16. 実施例2で得た第一のレジストパターンが形成されたSiウエハー上に、実施例11で得たポリビニルアセタール樹脂とエチレン尿素の混合溶液を第二レジストとして用いた。第二レジストの材料を滴下し、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第二レジストの膜を形成した。次に、105℃/90秒、115℃/90秒、125℃/90秒の3種類の条件でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図16に示すように、第一のレジストパターン上に第二レジストの架橋層を形成した。図16に示す第二のレジストパターンのホール径、ラインパターン及び孤立残しパターンにおけるスペースを測長場所として、ミキシングベーク(MB)の温度を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図17のテーブルに示す。その結果、実施例2で形成した0.4μmサイズのホールパターンの内径、および、ラインパターンと孤立残しパターンにおけるスペースのサイズが、架橋層形成後のレジストパターンでは、図17に示すように縮小されており、その縮小量は、MB温度が高くなるとともに増大している。このことから、MBの温度制御により、精度良く架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0077】実施例17. 実施例3で得た第一のレジストパターンが形成されたSiウエハー上に、実施例6で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例12で得たポリビニルアセタール樹脂とエチレン尿素混合水溶液、および、ポリビニルアルコール樹脂とエチレン尿素混合水溶液でエチレン尿素の濃度が異なる混合溶液を第二レジストとして用いた。第二レジストの材料を滴下し、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第二レジストの膜を形成した。次に、65℃/70秒+100℃/90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図13に示したものと同様に、第一のレジストパターン上に第二レジストの架橋層を形成した。図13に示す第二のレジストパターンのホール径を測長場所として、水溶性架橋剤の混合量を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図18のテーブルに示す。その結果、実施例3で形成した約0.4μmサイズのホールパターンの内径は、図18に示すように縮小されており、その縮小量は、水溶性架橋剤の混合量が増加するほど大きくなる。このことから、水溶性材料の混合比を調整することによ

り、精度良く架橋反応の制御が可能であることが分かる。また、架橋剤量が同じでも、水溶性樹脂の種類を変更することにより、その縮小量を制御することが可能であることが分かる。

【0078】実施例18. 実施例3で得た第一のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例6で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例11で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるN-メトキシメチル-メトキシエチレン尿素混合水溶液、(N-メトキシメチル)ヒドロキシエチレン尿素、N-メトキシメチル尿素的混合溶液を第二レジストとして用いた。第二レジストの材料を滴下し、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第二レジストの膜を形成した。次に、65℃/70秒+100℃/90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図13に示したものと同様に、第一のレジストパターン上に第二レジストの架橋層を形成した。図13に示す第二レジストパターンのホール径を測長場所として、水溶性架橋剤を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図19のテーブルに示す。その結果、実施例3で形成した約0.4μmサイズのホールパターンの内径は、図19に示すように縮小されており、その縮小量は、水溶性架橋剤の違いにより差が認められる。このことから、混合する水溶性材料の種類の違いにより、架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0079】実施例19. 実施例4で得た第一のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例6で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例11で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素混合水溶液を第二レジストとして用いた。第二レジストの材料を滴下し、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第二レジスト膜を形成した。次に、所定の温度にて90秒のミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図13に示したものと同様に、第一のレジストパターン上に第二レジストの架橋層を形成した。図13に示す第二のレジストパターンのホール径を測長場所として、水溶性架橋剤の量と、反応温度とを変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図20のテーブルに示す。その結果、実施例4で形成した約0.3μmのレジストパターンサイズは、図20に示すように縮小されており、水溶性架橋剤量、反応温度により差が認められる。このことから、光照射により酸を発生する化学増幅型レジストを用いた場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能であることが分

かる。

【0080】実施例20. 実施例5で得た第一のレジストパターンが形成されたSiウェハー上に、実施例6で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例11で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素混合水溶液を第二レジストとして用いた。第二レジストの材料を滴下し、スピコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第二レジストの膜を形成した。次に、105、115℃/90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図13に示すように、第一のレジストパターン上に第二レジストの架橋層を形成した。図13に示す第二のレジストパターンのホール径を測長場所として、水溶性架橋剤の量と、反応温度とを変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図21のテーブルに示す。その結果、実施例5で形成した約0.2μmサイズのレジストパターンのサイズは、図21に示すように縮小されており、その縮小量は、水溶性材料の違いと、MB温度の違いにより差が認められる。このことから、t-Boc化ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤から構成される化学増幅型のEBレジストを用いた場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能であることがわかる。

【0081】実施例21. 実施例2で得た第一のレジストパターン上に、選択的に電子線を照射した。電子線の照射量は、50μC/cm<sup>2</sup>を照射した。次に、実施例11で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素混合水溶液を第二レジストとして、電子線を照射した第一のレジストパターン上に塗布した。塗布は、第二レジストの材料を滴下し、スピコートを行い、続いて、85℃/70秒でプリベークを行い、第二レジストの膜を形成した。さらに、120℃/90秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。最後に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く110℃/70秒でポストベークを行うことにより、図13に示したものと同様に、第一のレジストパターン上に選択的に第二レジストの架橋膜を形成した。図13に示す第二のレジストパターンのホール径を測長場所として、電子線の照射部分と未照射部分について、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図22のテーブルに示す。その結果、実施例2で形成した約0.4μmのレジストパターンは、電子線を照射しなかった部分においては、図22に示すよう縮小されており、選択的に電子線を照射した部分については、架橋反応が発生せず、ホールサイズの縮小が見られなかった。このことから、レジストパターンを形成後、選択的に電子線を照射することにより、照射した部分のパターンでは、反応が生じないた

め、選択的なレジストパターンのサイズ制御が可能であることが分かる。

【0082】実施例 2.2. 実施例 2 で得た第一のレジストパターンを酸化膜が形成された Si ウェハ上に形成し、図 23 に示すような第一のレジストパターンを形成した。次に、実施例 1.2 で得た第二レジストの材料を、滴下し、スピコートした後、85℃/70 秒でプリベークを行った後、105℃/90 秒でミキシングベークを行い、非架橋層を純水で現像剥離し、続いて 90℃/90 秒でポストベークを行うことにより、第一のレジストパターン上に第二レジストの架橋層を形成した。さらに、エッチング装置を用いて下地酸化膜をエッチングし、エッチング後のパターン形状を観察した。また、比較例として、本発明の処理を施さない図 23 に示した第一のレジストパターンを形成したウェハについても同様にエッチングを行った。その結果、本発明を適用しない場合の図 24 (a) と比較して、本発明を適用した場合には、図 24 (b), (c) に示すように分離幅が縮小されると同時に、側壁が粗面化された酸化膜パターンが得られた。また、粗面化の程度が架橋剤の混合量によって制御可能であることが分かる。

【0083】次に、前述したこの発明の各実施の形態における現像時間の短縮について追加説明をする。図 25 は、各実施の形態における第一のレジストパターンの現像時間（横軸）と現像されたレジストパターンのスペース寸法（縦軸）との関係を示す図である。図 25 に示すように、現像時間が T1 より長いとレジスト仕上り寸法は変動しないようになるが、現像時間が T1 より短く T0 までの間では、レジスト仕上り寸法は変動しており、現像時間が短いほどレジスト仕上り寸法が短くなっている。従来一般的にレジスト現像時間は、現像時間による寸法変動を避けるため十分に長い時間をとっている（図 25 の T1 より右側の領域）。しかし、この発明では、現像時間を意図的に短くしてレジスト仕上り寸法が変動する領域の現像時間を用いる（図 25 の T1 より左側の領域）。したがって、この発明において、短縮した現像時間により第一のレジストパターンを形成する場合の現像時間は、レジスト仕上り寸法が変動する領域の現像時間を意味する。また、レジスト仕上り寸法が変動するということは、SEM 測長バラツキを考慮すると、望ましくは 10 nm 以上の寸法変動があった場合を意味することとしてもよい。この発明における短縮した現像時間とは、このような領域での現像時間を意味する。

#### 【0084】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、レジストの分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を越えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成方法が得られる。これにより、ホール系レジストパターンのホール径を従来より一層縮小することができ、またスペース系レジストパ

ターンの分離幅を従来より一層縮小することができる。また、このようにして形成した微細分離レジストパターンをマスクとして用いて、半導体基材上に微細分離されたスペースあるいはホール形成することができる。また、このような製造方法により、微細分離されたスペースあるいはホールを有する半導体装置を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するためのマスクパターンの図。

【図 2】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 3】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 4】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法で用いられる水溶性樹脂組成物の例を示す図。

【図 5】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法で用いられる水溶性架橋剤の例を示す図。

【図 6】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 7】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 8】 この発明の実施の形態 2 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 9】 この発明の実施の形態 3 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 10】 この発明の実施例 1、2 及び 3 における第一のレジストパターン。

【図 11】 この発明の実施例 4 における第一のレジストパターン。

【図 12】 この発明の実施例 5 における第一のレジストパターン。

【図 13】 この発明の実施例 1.4 における第二のレジストパターン。

【図 14】 この発明の実施例 1.4 における水溶性樹脂の混合比と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図 15】 この発明の実施例 1.5 における露光の有無と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図 16】 この発明の実施例 1.6 における第二のレジストパターン

【図 17】 この発明の実施例 1.6 におけるミキシングベーク温度と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図 18】 この発明の実施例 1.7 における水溶性材料の混合比と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図 19】 この発明の実施例 1.8 における水溶性材料の種類と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図20】 この発明の実施例19における水溶性材料の量及びミキシングベーク温度と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図21】 この発明の実施例20における水溶性材料の種類と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図22】 この発明の実施例21における電子線照射の有無と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図23】 この発明の実施例22における第二のレジストパターンを示す図。

\* 【図24】 この発明の実施例22における下地酸化膜のエッチング後のパターン形状を示す図。

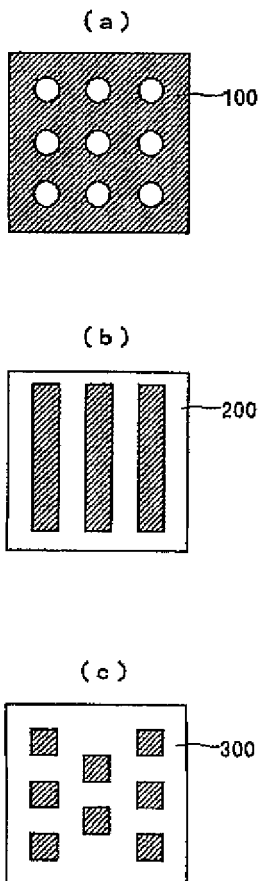
【図25】 この発明の各実施の形態における、短縮した現像時間について説明するための図。

【符号の説明】

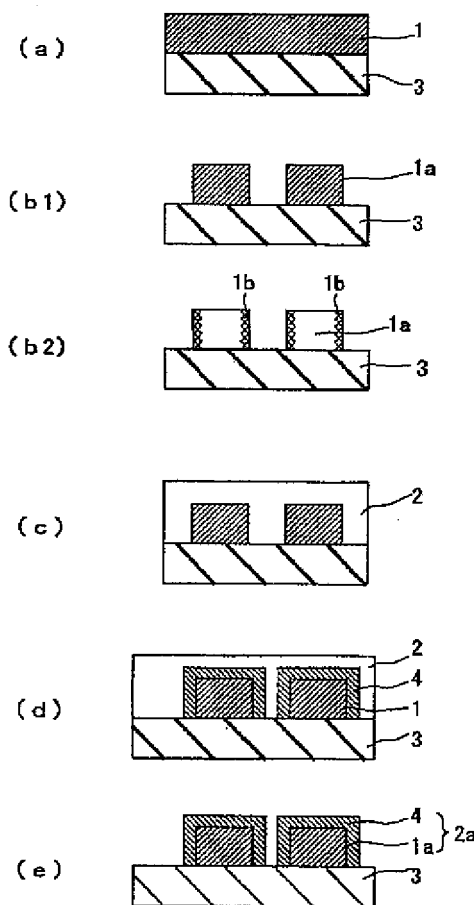
1, 11, 21 第一レジスト、 1a, 2a, 3a 第一のレジストパターン、 2, 12, 22 第二レジスト、 2a, 12a, 22a 第二のレジストパターン、 3 半導体基板（半導体基材）、 4, 14, 24 架橋層。

\*

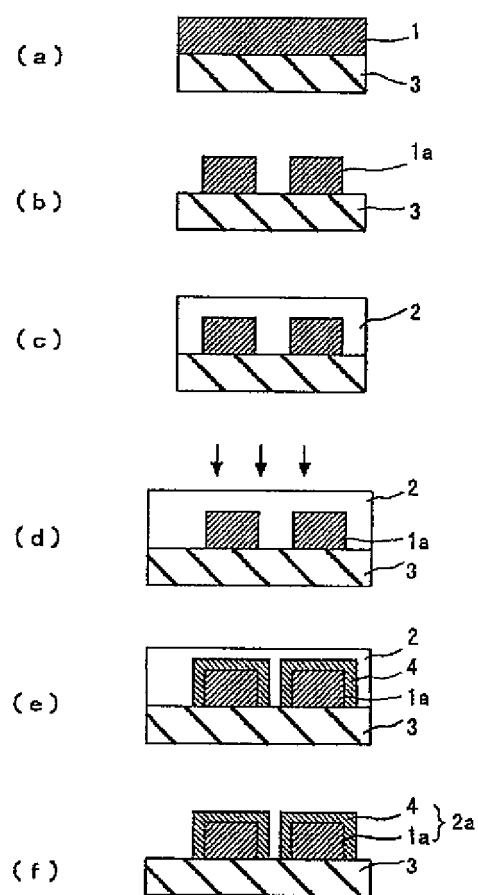
【図1】



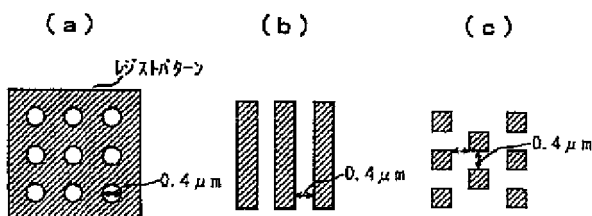
【図2】



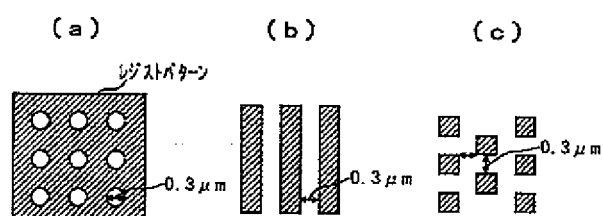
【図3】



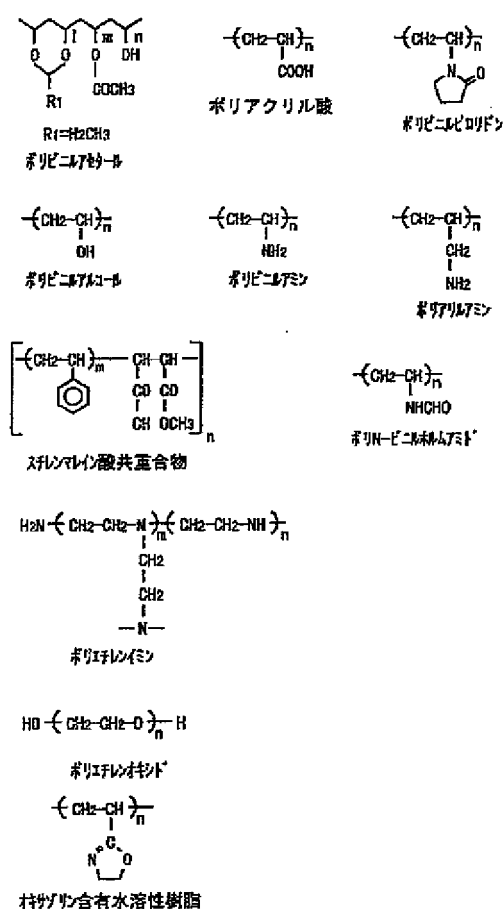
【図10】



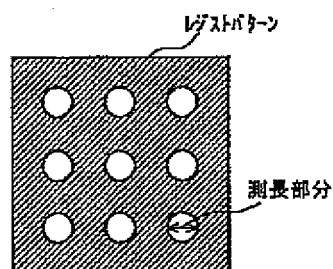
【図11】



【図4】



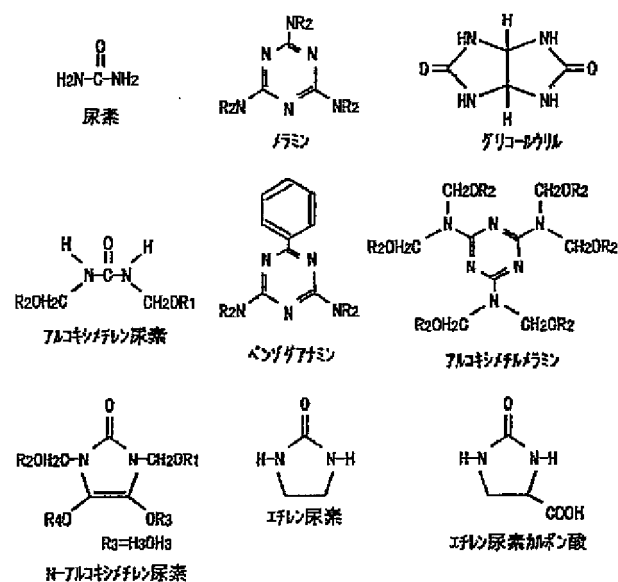
【図13】



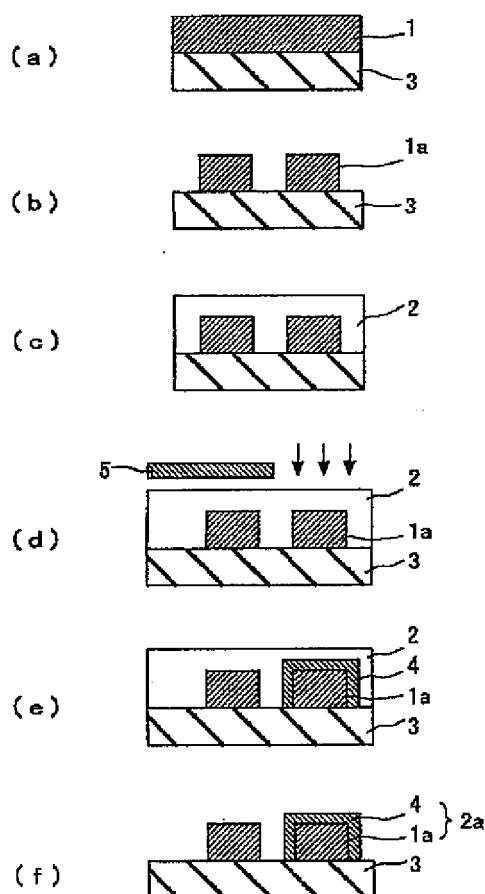
【図14】

混合比 (wt)		
ポリビニルエーテル	ポリビニルアルコール	ホールサイズ (μm)
0	0	0.44→0.44
1	0	0.43→0.34
5	1.8	0.42→0.39
5	3.7	0.40→0.43
0	1	0.35→0.44

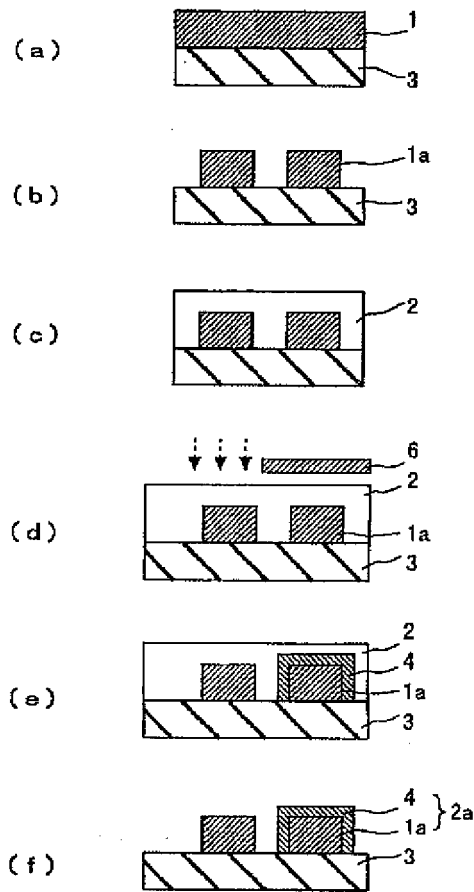
【図5】



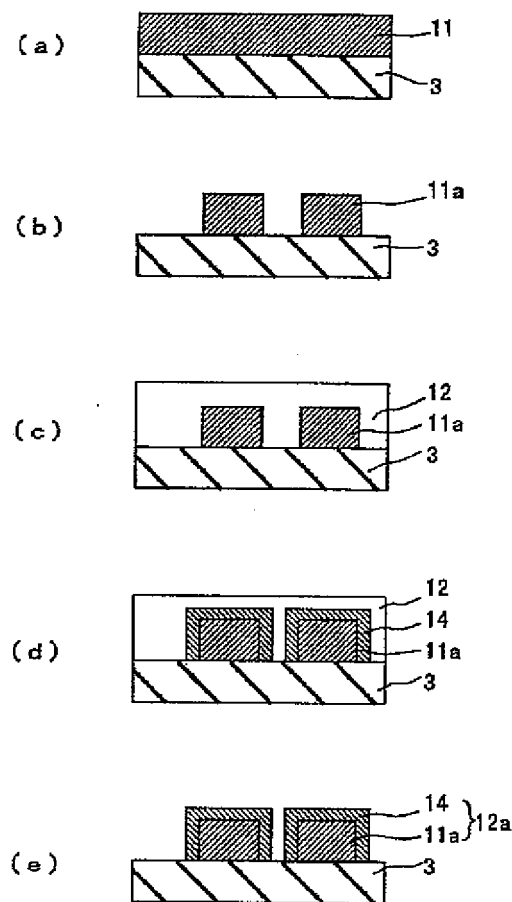
【図6】



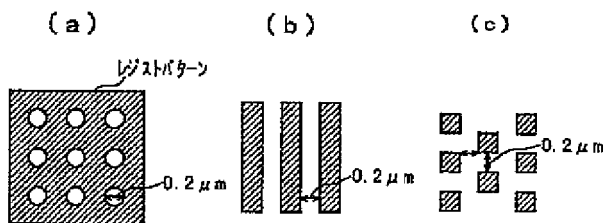
【図7】



【図8】



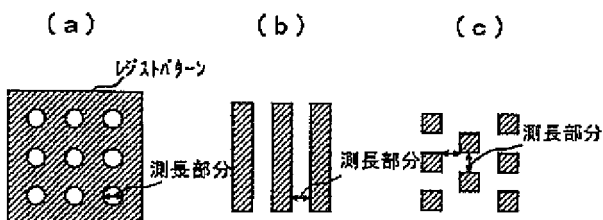
【図12】



【図15】

サンプル	ホールサイズ ( $\mu\text{m}$ )
比較品	0.40
全面露光無し	0.28
全面露光有り	0.25

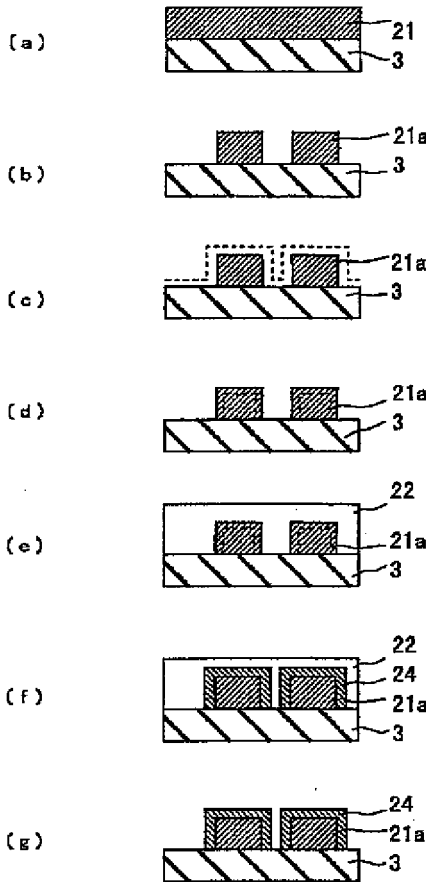
【図16】



【図17】

処理温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		ホールサイズ ( $\mu\text{m}$ )	ラインスペース ( $\mu\text{m}$ )	孤立残しスペース ( $\mu\text{m}$ )
実施例2	レジストのみ	0.38	0.40	0.40
105		0.29	0.32	0.31
115		0.28	0.31	0.27
125		0.24	0.29	0.24

【図9】



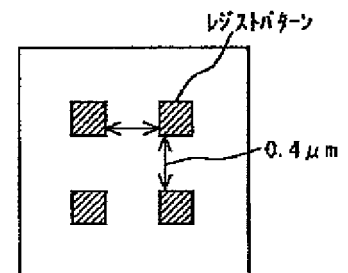
【図18】

	ポリビニルアルコールの濃度 (wt%)	MB温度 (°C)	
		100	110
ポリビニルアルコール	実施例3	0.41	0.41
	0	0.39	0.38
	11	0.37	0.37
	20	0.33	0.30
ポリビニルアルコール	27	0.29	0.27
	0		0.41
	20		0.37
	40		0.33

【図21】

上層剤	レジストパターン サイズ (初期値 μm)	処理後のパターンサイズ (μm)	
		ミッシングベーク温度	
		105°C	115°C
ポリビニルアルコール +エチレン尿素 (10wt%)	0.22	0.20	0.18
ポリビニルアルコール +エチレン尿素 (20wt%)	0.22	0.18	0.12
ポリビニルアルコール +ポリビニルアルコール (10wt%)	0.22	0.20	0.20

【図23】



【図19】

水溶性材料	ホールサイズ (μm)
実施例3	0.24
ポリビニルアルコール樹脂のみ	0.36
ポリビニルアルコール樹脂 +N-メチルピロリジン尿素	0.28
ポリビニルアルコール樹脂 +N-メチルピロリジン尿素	0.34
ポリビニルアルコール樹脂 +N-メチルピロリジン尿素	0.24

【図20】

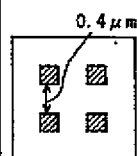
上層剤	レジストパターン サイズ (初期値 μm)	処理後のパターンサイズ (μm)	
		ミッシングベーク温度	
		105°C	115°C
ポリビニルアルコール +エチレン尿素 (10wt%)	0.30	0.27	0.22
ポリビニルアルコール +エチレン尿素 (20wt%)	0.30	0.23	0.17
ポリビニルアルコール +ポリビニルアルコール (10wt%)	0.30	0.28	0.28

【図24】

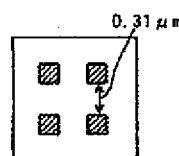
【図22】

	レジストパターンサイズ	処理後の レジストパターンサイズ
実施例2	0.39	
実施例21	電子線照射部分	0.39
	電子線未照射部分	0.24

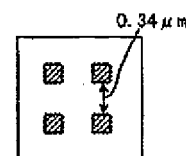
(a)



(b)



(c)

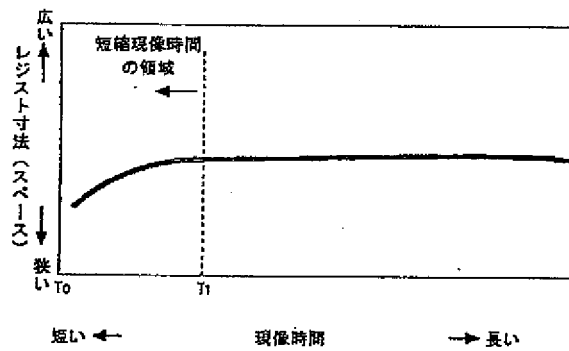


実施例2 (レジストのみ) エチレン尿素 40%

エチレン尿素 10%



【図25】



フロントページの続き

(72)発明者 石橋 健夫

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA02 AA03 AB16 AC01

AC06 AD01 AD03 BE00 DA13

FA12 FA17 FA24 FA29 FA30

FA39

2H096 AA25 BA01 BA11 EA02 EA06

HA01 LA03

5F046 AA09 MA01 NA04 NA12 NA13

